19日本国特許庁(JP)

(1) 特許出願公開

四公開特許公報(A)

昭62-270605

@Int CI 4

識別記号

广内整理番号

❷公開 昭和62年(1987)11月25日

C 08 F 20/06 2/16 1/02 C 09 C

MBC PAD 7224-4 J 7102-4 J ※審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

❷発明の名称

アクリル酸又はメタクリル酸の重合物の製法

②特 9 昭62-22620

願 昭62(1987)2月4日 御出

優先権主張

ூ1986年2月5日孁西ドイツ(DE)勁P3603392.8

⑫発

明 者

ワルター・デンツイン ガー

ドイツ連邦共和国6720シユベイヤー・ヴオルムゼル・ラン ドシユトラーセ65

⑫発 眀 者

ハインリツヒ・ハルト

ドイツ連邦共和国6703リムブルゲルホーフ・ワインハイマ

マン 明 奢

ー・シユトラーセ46

の発 ギユンター・ヒルシユ

ドイツ連邦共和国6704ムツターシュタット・オストプロイ

バスフ・アクチェンゲ ゼルシヤフト

センシュトラーセ9

20代 理 人

弁理士 小林 正雄

最終頁に続く

願

创出

ドイツ連邦共和国6700ルードウイツヒスハーフェン・カー ル・ボツシユ・ストラーセ 38

明 細

発明の名称

アクリル酸又はメタクリル酸の重合物の 製法

特許請求の範囲

- アクリル酸及び/又はメタクリル酸及び所望 により10重量%以下の他の共重合可能なエチ レン性不飽和化合物を、使用単量体に対し 0.0 1~5 賃量%の傑が1ないし4の酸化数を有す る無機燐酸、その水溶性塩、水溶性の基-PO(OH)。 を有する化合物及び/又はその水溶性塩の存在 下に、 C2 ~ C6 - アルコール 又は これと水との 混合物(アルコールを少なくとも40重量%含 有する)の中で、40~180℃の温度でラジ カル重合開始剤の存在下に重合させることを特 敬とする、アクリル酸又はメタクリル酸の直合 体の製法。
- 重合に用いられるアルコールが二級 C; ~ Ce ーアルコール又はその混合物であることを特徴

とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

- 3. 重合が、イップロパノール及び/又は二級ブ タノールあるいは水とこれらアルコールとの混 合物(イソプロパノール及び/又は二級プタノ ールの含量は 4 0 重量 % 以下)の中で、亜燐 及 及 び/又は水稻性の基-PO(OH)。含有化合物の存 在下に、90~130℃の温度及び大気圧以上 の圧力で行われることを特徴とする、特許請求 の範囲第1項に記載の方法。
- 用いられる水容性の基 PO(OH)2 含有化合物 が、アミドトリスメチレントリホスホン欧、エ チレンジアミンテトラメチレンテトラホスホン 酸、エチレントリアミンペンタメチレンホスホ ン酸及び/又は1ーヒドロキシエタン- 1,1 -ジホスホン酸であることを特徴とする、特許請 求の範囲第1項に記載の方法。
- アクリル酸を、イソプロパノール又はこれと 水との混合物(イソプロパノールの含量は40 重量%以上)の中で、アクリル酸に対し0.1~ 1 重量%の亜燐酸又はそのアルカリ金属塩もし

くはアンモニウム塩の存在下に重合させること を特徴とする、特許請求の範囲第 t 項に記載の 方法。

発明の詳細な説明

本発明はアクリル酸又はメタクリル酸の重合体の製法に関する。

取代 2 7 1 1 号 では、、 7 1 号 が 8 では、、 7 1 号 が 8 でにはり 1 0 日 でにより 1 日 でにより 1 日 でにより 2 日 でにより 2 日 でにより 2 日 でにより 2 日 でによる 3 日 でによる 4 日 でによる

重合は好ましくはインプロパノール及び/フロパノール及び/フロパノール及び/又は上級を含有する水との混合物の中で、有する水との混合物の中で、有する水との混合物の中で、有するのないで、ター130℃で加圧下に行われる。こうして得られる関合として、無機を設めているのが必要がある。とのかかめのが必要がある。これののかが必要がある。これののかが必要がある。これのののかが必要がある。これのののかが必要がある。これのののかが必要がある。これのののかが必要がある。

無機顧料に対し強い分散作用を有するが、その 粉砕助剤としての作用は不満足である。

本発明の課題は、無根類科の分散剤であると 共に、無機類科等に炭酸カルンウムの粉砕助剤 として有用であり、さらに低強被材料のための 高級度類料スラリーの製造に適する重合体の製 法を開発することであつた。

いられる。

アクリルののする。かっている。 をあったのではメタクリルののではメタクリルののでは、カーエスの何ではメタクリルのでは、カーエスののイースののイースののイースののイースののイースののイースのでは、カースののでは、カーエーののイースのでは、カーエーののイースのでは、カーエーのでは、カースのでは、カースのでは、カースのでは、カースのでは、カースのでは、カースのでは、カースのでは、カースのでは、カースのでは、カースのでは、カースのでは、カースのでは、カースのでは、カースのである。

は、任意の比率で共重合させることができる。 コモノマーは10重量%以下の量で重合合有 アクリル酸及び/又はメタクリル酸の重合は、 される。しかしコモノマーを使用する場合は、 これと共重合しうる他のエチレン性不飽和化合 常に水溶性重合体が得られるように留意すべき 物の存在下に行うこともできる。このためには である。前記条件下でアクリル酸の単独重合体、 水溶性重合体を与えるコモノマーが主として用 ならびにアクリル酸と10重量%以下のビニル ホスホン酸(好ましくは 2 ~ 5 重量 %)からの 共重合体を製造することが特に好ましい。

重合は Ca ~ Co ーアルコール 又は 前記アルコ ールと水の混合物の中で行われ、その際この混 合物は少なくとも40重量%のアルコールを含 有する。適当なアルコールの例は、エタノール、 ロープロパノール、イソプロパノール、ローブ タノール、イソプタノール、三級プタノール、 ペンタノール、イソペンタノール、ネオペンチ ルアルコール、ローヘキサノール、二級ヘキサ ノール及びシクロヘキサノールである。重合体 製造のための密剤として特に重要なものは二級 .アルコールで、その中でもイソプロパノール及 び二級プタノールが特に好ましく用いられる。 アルコールは単独でも混合物の形でも用いられ、 その場合任意の混合比が可能である。前記アル コールと水の混合物の中で重合を行うことが工 菜的に特に重要であり、この混合物は少なくと も 4 0 重量 % 好ましくは 6 0 ~ 8 0 重量 % の前 記アルコール又はその混合物を含有する。

粉砕助剤及び分散助剤を工業的に製造する場合は、重合開始剤として好ましくは過酸化水素が用いられる。開始剤は一般に単量体に対し 0.1~5重量%好ましくは 0.5~4重量%の量で用いられる。

重合はラジカル開始剤の存在下に行われる。 それは普通に用いられる過碳酸塩、過酸化物、 ヒドロ過酸化物及びアン化合物でる。この開始 剤の個々の例は次のものである。過酸酸ナトリ ウム、一カリウム及び一アンモニウム、三級プ チルパーピパレート、三級プチルパー2ーエチ ルヘキサノエート、三級プチルパーネオデカノ エート、ペンソイルパーオキシド、ジ三級プチ ルパーオキシド、三級プチルヒドロパーオキシ ド、2ーエチルヘキシルパーカーポネート、過 酸化水素、 2,2 ー アゾビスイソプチロニトリル、 2,2ーアゾピス(4ーメトキシー 2,4 ージメチ ルパレロニトリル)、2.2-アゾピス(2.4 -ジメチルパレロニトリル)、ジメチルー 2,2 ー アゾビスイソプチレート、 2,2-アゾビス(2, 4,4 ートリメチルベンタン)、 2.2ーアゾビス (N.ピージメチレンイソプチルアミド) 二塩酸 塩、 2,2ーアソビス(,2 ーアミジノブロバン) 二塩酸塩及び 4.4'-アゾビス(4-ジアノベン タンカルポン酸)。そのほか重合体を製造する

水容性の一PO(OH), 基含有化合物は有機ホスホン酸とも呼ばれ、その例は次のものであるトリオタンジホスホン酸、プロパンー1,2,3ーテトラホスホン酸、ガタンー1,2,3,4ーテトラホスホン酸、ボリビニルホスホン酸、1ーアミノーリーンエニルー1,1ージホスホン酸、アミノトリホスホン酸、メチルアミノービスメチレン・ホスホン酸、エ

チレングアミノテトラメチレンーテトラホスホ ン酸、エチレントリアミノベンタメチレンーペ ンタホスホン酸、1ーヒトロキンエタンー 1,1 ージホスホン酸、ホスホノ酢酸、ホスホノブロ ヒオン酸及びその塩。1ーヒドロキシー1,1ー ジホスホン酸ならびにそのジナトリウム塩及び テトラナトリウム塩、アミノトリスメチレンー トリホスホン酸ならびにそのペンタナトリウム 塩、及びニチレンジアミノテトラメチレンーテ トラホスホン酸ならびにその塩が優れている。 数種の嬢化合物の組合せ、例えば亜燐酸ナトリ ウムと亜燐酸、亜燐酸と1ーヒドロキシーエチ リデンー 1,1 ージホスホン設ジナトリウム、あ るいはアミノトリメチレンートリホスホン酸と 1 ーヒドロキシエタンー 1,1 ージホスホン酸の 各組合せも有利である。これらは任意の比率の 混合物として重合に用いられる。

その使用量は使用する単量体に対し 0.01~ 5重量%、特に好ましくは 0.1~1重量%である。

重合は普通は次のように実施される。まずでフリルのようにクリルをあい、水とのでは、カールを関係のは、カールを関係のでは、カールを関係のでは、カールを関係のでは、カールを関が、大きのでは、カールをは、カールのは、カ

単独重合体の表面を を放び少量のは をない、の単量を をない、の単量を をでいる。 でいる。 をでいる。 をでい。 をでいる。 をでい。 をでいる。 をでいる。 をでいる。 をでいる。 をでいる。 をでいる。 をでいる。 をでいる。 をでい。 をでいる。 をでい。 をでいる。 をでいる。 をでいる。 をでいる。 をでいる。 をでいる。 をでいる。 をでいる。

あるが、場合によつてはそれより下でも上でも よい。

単量体混合物の全量を重合反応器に供給した のち、反応混合物を90~130℃の温度に2 ~3時間加熱し、次いで反応器内の圧力を低下 させ、同時に水とイソプロパノール又は二級プ タノールからの混合Aを留去する。イソプロパノ ール又は二級プタノール及び水は、常圧で又は 好ましくは真空で反応混合物から除去される。 イソプロパノール又は二級プタノールが反応混 合物中に全く又はわずかしか存在しなくなつた とき、蒸留を停止する。反応の終了後に徐々に 放圧して大気圧にすることが好ましく、その際 イソプロパノールー水混合物又は二級プタノー ルー水混合物の大部分は既に留去される。続い て反応器内の圧力を、攪拌しながら二級アルコ ールの主量が水と共に留去されるまで、徐々に 低下させる。次いで残留物に水を、続いて苛性 ソーダ水溶液を添加すると、ナトリウムポリテ クリレート又はナトリウムポリメタクリレート

の水溶液が得られる。苛性ソーダ液の代わりた 苛性カリ液又はアンモニア又はアミンを使用し てもよい。ポリアクリレート溶液の pH は普通 は 8.0 ~ 9.0 にされる。

本発明の方法により製造される共重合体は、 紙塗被料を製造するための顔料の粉砕助剤及び 分散剤として用いられる。このためには高優度 の水性顔料濃厚物が必要である。重合体の使用 量は、顔料に対し 0.05~1.5重量%好ましく は 0.3~0.7重量%である。紙塗被料を製造す

下記実施例中の部は重量部であり、%は物質の重量に関する。 K 値はツエルローゼ・ヘミー1 3 巻 4 8 ~ 6 4 頁及び 7 1 ~ 7 4 頁(1932年) に記載のフイケンチャー法により、 1% 水溶液中で 2 5 ℃及び pH 8.5 で測定された。その場合 K = k・10°である。

るための頗料としては、主として白亜、一次又 は二次鉱床からの粘土、サテン白、二酸化チョ ン、カオリン及びドロマイトが用いられる。こ の飼料から、顔料の短類及び粒子を大きさによ つて一部は90重量%までの固形物含量を有し うる高級度の紙塗被用水性泥状物が製造される。 粘土泥状物の固形物含量は 65~70重量%で あり、白亜の場合の水性泥状物の固形物含量は 75~85重量%であるが、顔料が幅広い粒径 分布を有するものであるときは90重量%にな ることもある。天然鉱床からの普通の塗料用顔 料、例えばカオリナイト、炭酸カルシウム、タ ルク及びギブスも、化学的に製造された白色顔 料も、紙塗被料のため必要な微粒度を得るため、 多くは粉砕して分散されねばならない。これは 特に炭酸カルシウムの場合にそうである。

水性の頗料泥状物は、好ましくは本発明の方法により製造された重合体を、頗料のための粉砕助剤として粉砕時に添加することにより製造される。この粉砕工程は公知のように水性供質

水性顔料泥状物の粘度は、ブルックフィール ド粘度計を用いて20℃及び100 гpm でスピ ンドルNを使用して測定された。

攪拌器、加熱用外套ならびに秤量供給及び蒸 留の装置を備えた内容 6 8 の耐圧容器に、 6 5 % イソプロパノール水溶液 1 0 4 8 3 、 3 0 % 過酸化水素溶液 5 9 8 及び 5 0 % 亜燐酸水溶液 198を装入し、窒素を用いてよく洗浄したの ち、耐圧容器を閉鎖して118℃に加熱する。 圧力はる2パールになる。容器の内容物が11 8℃の温度に違したならば、アクリル酸189 5 8 及び水とイソプロパノールの混合物(イソ プロパノールの含量65%)9088の溶液を 3時間かけて添加し、これと別個に30%過酸 化水溶溶液100分を4時間かけて添加する。 過酸化水素唇液の添加終了後、反応混合物の温 度を118℃に2時間保持する。100℃に冷 却したのち、放圧してイソプロパノールー水泡 合物を留去する。次いでイソプロパノールを完

奥施例1

全に留去するため、反応混合物に水蒸気を導入する。全部のイソブロバノールを留去したのち、反応混合物を60℃に冷却し、50%苛性ソーダ水溶液を添加してpHを8.5にする。こうして固形物含量が45%のナトリウムポリアクリレートの水溶液が得られる。重合体のK値は26.6である。

実施例2

実施例1と同様に操作し、ただし50% 亜燐酸水溶液を199の代わりに11.48使用し、そしてアクリル酸を5時間かけて、30%過酸化水素水溶液を7時間かけて添加する。こうして45%ナトリクムポリアクリレート水溶液が得られ、この重合体は24.4の K 値を有する。実施例3

機拌器、温度計及び還流冷却器を備えた石英ガラス製の内容 2 g のガラス製フラスコ内で、イソプロペノール 7 5 0 g、 アクリル酸 1 9 0 g、 5 0 % (質配水溶液 1 9 g 及びペンシルシケタール 1 9 g を、エネルギーに富む紫外線含有

比較例1 (欧州特許2771例1と同様)

探拌器及び加熱用外套ならびに秤量供給及び 蒸留の装置を備えた内容15gの耐圧容器に、 58%イソブロパノール水溶液1600g及び 5 0 % 過酸化水素溶液 9 6 8 を装入し、容器を 閉鎖して内部の混合物を130℃に加熱する。 圧力は 4.バールである。温度が130℃に達し たのち、アクリル酸50009及び58%イン プロパノール水溶液3100gの混合物を6時 間かけて、そして秤量供給装置を用いて50% 過酸化水素溶液200gを8時間かけて供給す る。過酸化水素の添加終了後、反応混合物を1 30℃の温度に2時間保持する。次いで100 ℃に冷却し、水蒸気を導入してイソプロパノー ルを留去する。水及び苛性ソータ水溶液の添加 により、 実用できる p H & 5 のナトリウムポリ アクリレート容液が得られる。この容液はナト リウムポリアクリレート45%を含有し、盧合 体の K 値は126である。

実施例4

実施例1と同様に操作し、ただし65%イソ ブロパノール水溶液の代わりに、二級ブタノー ルと水の混合物(二級ブタノールの含量85%) を使用する。固形物含量が45%で重合体の K 値が28.2のナトリウムポリアクリレート水溶 液が得られる。

比較例2(米国特許3787488による)

応用例

実施例1~4及び比較例1~2により製造された重合体の有効性を調べるため、その粉砕助剤としての適合性を試験した。

試験方法:

皮酸カルンウム300g、水100g及び供試粉砕助剤(それぞれ前配のナトリウムポリアクリレートを使用し、その量の指示は重合体が顔料泥状物の全量である)15gを、ボール量が耐水で、(例えばネッチュミルPE5)により2000ェpmで60分間粉砕する。次いで粉砕に30分間粉砕する。次いで水28gを添加し、30分間粉砕する。数料泥状物をボールと分別する。

得られた70%類料花状物の粘度及び額料の粒子大きさを測定する。粒子大きさは、常法により2μm以下のものと1μm以下のものを%で測定する(セディグラフ、ジョイスーレーベルー円板速心分離)。粉砕助剤として実施例及び比較例により得られた重合体を使用した場合に測定された粒子径及び粘度を次表に示す。

であるが、比較例1及び2により得られた重合体を使用すると、顔料泥状物の粘度は4000 mPas以上である。

比較例1の重合体を用いて得られた生成物の 場合に、粉砕時間を顔料泥状物が約1800mPas の粘度を有する程度に短縮すると、品質の悪い (すなわち粒子のあらい)顔料泥状物が得られ る。1 μm以下は74.5%で2μm以下は89. 8%である。本発明により製造された生成物は 粉砕助剤としてのほか、普通の紙塗被用顔料の 普通の分散においても良好な効果を示す。した がつてこれは顔料のための粉砕助剤ならびに分 散剤として好適である。

出 顧 人 パスフ・アクチエンケゼルシャット 代 理 人 弁理士 小 林 正 雄

類料泥状物の特性

| 粉砕助剤 | | 剤 | 粒子径 | | 粘皮(ブルックフィールド |
|------|-------------|---|--------|----------|--------------------------------|
| | | | %<1 µm | % < 2 µm | による、100rpm/スピ ンドルN) (エPas) |
| | 夷 施例 | 1 | 8 2.0 | 97.2 | 1800 |
| | ~ | 2 | 8 2.3 | 9 4.5 | 2 2 5 0 |
| | * | 3 | 8 1.8 | 9 7. 3 | 2300 |
| | 4 | 4 | 8 2.2 | 9 5.0 | 2100 |
| | 比較例 | 1 | 8 2.0 | 9 4.5 | 4500 |
| | p | 2 | 8 1.8 | 940 | 5 7 0 Q |
| | | | • | | |

顔料泥状物の粒子径が1 μm 以下 8 2 % 及び 2 μm 以下 9 4 ~ 9 7 % において、本発明によ り製造された生成物を使用すると、 7 0 % 炭酸 カルシウム泥状物の粘度はそれぞれΔ2 0 0 0 mPas

特開昭62-270605 (8)

第1頁の続き

@Int.Cl.4 庁内整理番号

C 09 C 3/10 PBZ 7102-4J

砂発 明 者 ・ドイツ連邦共和国6700ルードウイツヒスハーフェン・ビユ ハンスーウエルナー・

ベツカー ルガーマイスターーホールラツヘルーシュトラーセ46

70発 明 者 ミハエル・ローマン ドイツ連邦共和国6702パート・デユルクハイム・ハインリ

ツヒーベルマンーシュトラーセ15